

Co及びIr系熱力学データベースの構築と析出型 新耐熱合金の探索

著者	品川 一矢
号	56
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4633号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61889

氏 名	しながわ かずや
授 与 学 位	品川 一矢
学位授与年月日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成24年3月27日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属フロンティア工学専攻
指 導 教 員	Co及びIr系熱力学データベースの構築と γ' 析出型新耐熱合金の探索
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 貝沼 亮介
	主査 東北大学教授 貝沼 亮介 東北大学教授 丸山 公一
	東北大学教授 長坂 徹也

論文内容要旨

第1章 緒言

近年の環境問題を背景に、エネルギー効率の向上に直結する耐熱合金の開発競争が世界的に激化している。近年、東北大学の佐藤らにより発見された γ' -Co₃(Al, W)相及び γ' -Ir₃(Al, W)相を利用した新規耐熱合金開発は世界中で注目されているが、効率の良い開発を行うために信頼性の高い熱力学データベースの構築が必須であり、それに基づいた計算状態図は合金設計のための強力な指針となる。本論文では、新たな Co 基及び Ir 基系熱力学データベース構築を目的とし、①実験データの不足、②熱力学モデルの未統一、③ γ' 相安定性の未決定の3つの問題点を解決し、データベース構築した上で熱力学解析を行った。具体的には、Co 系では、 γ' 相の安定化が期待できる Ni、また耐熱合金において耐酸性・耐食性を付与する Cr を含む Co-Ni-Al-W-Cr 5 元系データベース、Ir 系では Ir-Ni-Al-W 4 元系データベースの構築を目標とし、構成する各 2, 3, 4 元系に関して相平衡を実験的・熱力学的に決定した。また、Co 基においては計算状態図を利用した合金設計を通して、高温強度特性及び偏析特性予測を行い、既存耐熱合金を超える新規合金の探索を行った。

第2章 Co-Ni-Al-W-Cr 系における実験的相平衡の決定

Co-Ni-Al-W-Cr 5 元系の基本となる全 2 元系および 3 元系相平衡の確認と決定を行った。合金の溶解製造性に大きな影響を及ぼす偏析特性を正確に予測するために、特に固相線-液相線温度に注目して実験を行った。また、 γ' 相の安定性についても実験及び熱力学的に決定した。特に本研究において最も重要な γ' -Co₃Al 相の規則-不規則変態温度は、 γ' 相が安定に存在する Ni-Co-Al 3 元系からの外挿法により決定した。すなわち、900℃から 1300℃において、 γ' 及び γ' 相のみを考慮した準安定状態を仮定し、両相の相境界を延長することで γ' -Co₃Al-Ni₃Al 擬縦断面を構築し、この結果から γ' -Co₃Al 相の規則-不規則変態温度が約 710℃であることを見出した。

第3章 Co-Ni-Al-W-Cr 5 元系熱力学データベースの構築

第2章で決定した相平衡データをベースに熱力学解析を行い、Co-N-Al-W-Cr 5 元系熱力学データベースを構築した。Fig.1 に Co-Al 2 元系の計算状態図を示す。Ohtani らの結果と比較しても本解析結果の方が実験データを精度よく再現出来ていることが分かる。この様に、多くの2元系や3元系では先行研究の結果が不正確だったが、本研究の系統的な調査により高精度な実験データが得られた。また、熱力学解析から3元系に関しては縦断面状態図のみならず、実験での決定において膨大な労力を要する一変系反応線及び液相面図を効率良く決定した。

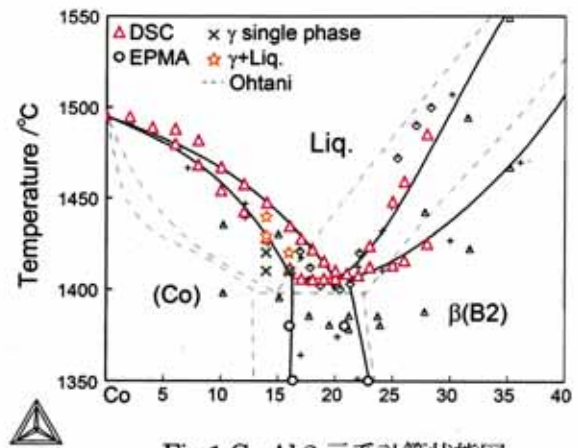


Fig.1 Co-Al 2 元系計算状態図

第2章の実験結果に基づく熱力学解析から γ Co_3Al を含む Co-Al 2 元系準安定計算状態図を決定した。実験で見積もった γ Co_3Al , Ni_3Co , Ni_3Al 相の生成エンタルピーを Oikawa の第一原理計算結果と比較したところ基本的な傾向が一致していたことから、実験的に得られない他合金系における γ' の生成エンタルピーに関しては第一原理計算の値を採用して解析を行った。本研究の中心である Co-Al-W 3 元系においても熱力学解析を行ったところ、小林らによって実験的に準安定であると報告された γ $Co_3(Al, W)$ 相は、計算においても安定相ではないことが確認できた。また、準安定状態での計算結果は佐藤による実験値と良い一致を示し、Co-Al, Co-W 2 元系における生成エンタルピーの値が妥当であることがわかった。

Ni を添加した4元系では実験的に相平衡調査を行い、Ni 量の増加と共に γ 相の固溶温度が増加し、 $\gamma+\gamma'$ 2 相域が拡大することがわかった。このデータを基に熱力学解析によって Co-Ni-Al-W 4 元系の熱力学データベースを構築した。一例として Co-10Ni-Al-W の 900°C の計算状態図を Fig.3 に示すが、計算状態図は実験による相平衡データと良い一致を示している。さらに Cr を添加した Co-Ni-Al-W-Cr 5 元系においても、相平衡を実験的に調査した。その結果、Cr 量増加によって γ 相の固溶温度及び固相線温度が低下することが判明し、Cr が γ 相の安定性を低下させ液相を安定化することがわかった。最終的に構築した Co-Ni-Al-W-Cr 5 元系データベースによる計算状態図は、Co 側のみならず Ni 側においても非常に正確に実験データを再現出来ることから、本解析結果の精度は高く、汎用性と信頼性の高いデータベースが構築出来たと言える。

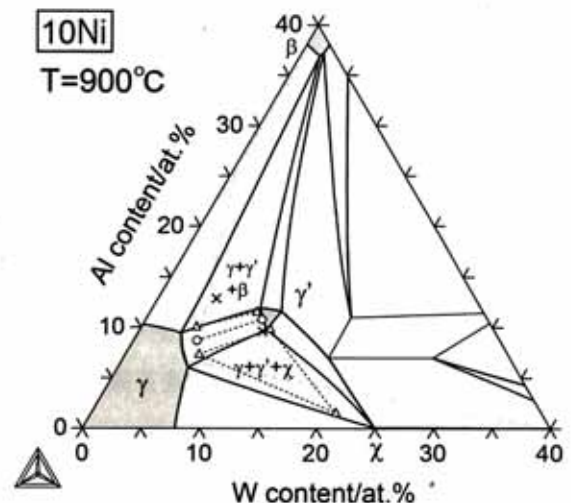


Fig.3 Co-10Ni-10Al-W 4 元系における 900°C の計算状態図

第4章 新規 Co-Al-W 基耐熱合金の探索

γ 相析出強化型耐熱合金では、機械的特性における強化因子として γ 相の①相安定性、②モル分率、③組織形態が重要となるが、Co 基合金系においては新規合金系であるため上記因子の系統的な調査が行われていない。また、先行研究から深刻な粒界脆性が報告されている。以上から、 γ 相組織形態の添加元素依存性、高温の機械的特性に及ぼす γ 相モル分率、粒界強化元素 B の影響を高温圧縮試験により調査した。

まず、 γ 相の組織形態変化に関して Ni 及び Cr 量依存性を調査した。Ni 量増加によって γ 相の組織形態が立方体状であったものが球状化することがわかった。 γ 相組織の形態は、一般に γ マトリックスとの格子ミスマッチに依存しているため、平衡組成から単相合金を作製して、X 線から γ 相及び β 相の格子定数を決定した。その結果、Ni 量の増加による各元素の分配の変化から、格子ミスマッチが減少して球状化することがわかった。一方 Cr 量の増加では、立方体であったものが球状化し、球状であったものは立方体化した。実験による平衡組成と、格子定数変化の文献値から格子定数を予測し、Cr は γ 相へ濃化し格子定数を増加させることから、格子ミスマッチが逆転したと予測される。今後、実験による格子定数の決定が必要である。

γ 相モル分率変化では、分率の上昇に伴って高温強度も上昇することがわかった。B 添加では、高温及び室温における著しい延性の改善が見られた。これは、室温引張試験後の破断面観察から、粒界割れによる脆性破壊であったものが、B 添加によって粒内での延性破壊に移行したことが原因である。以上の結果から、機械的特性の合金設計指針として γ 相の体積率は可能な限り高くし、B 添加は必須であることがわかった。

本研究では、主蒸気温度 800℃級の火力発電用蒸気タービン部材の開発を目標とし合金設計を行った。合金設計指針として鍛造部材であるため、変形抵抗を高める γ 相の存在は避けるべきであり固溶温度は熱間鍛造下限温度 1000℃以下にした。また、使用温度である 800℃での γ 相モル分率は高く、耐酸化特性の向上において Cr 量増加は必須となる。以上から本研究では、計算状態図を利用した合金設計から Ni 量が 30, 40, 50at.% と大きく異なる 3 つの候補材を提案し、諸特性について予測した。Fig.3 に各候補材の γ モル分率の温度依存性を示す。同時に、既

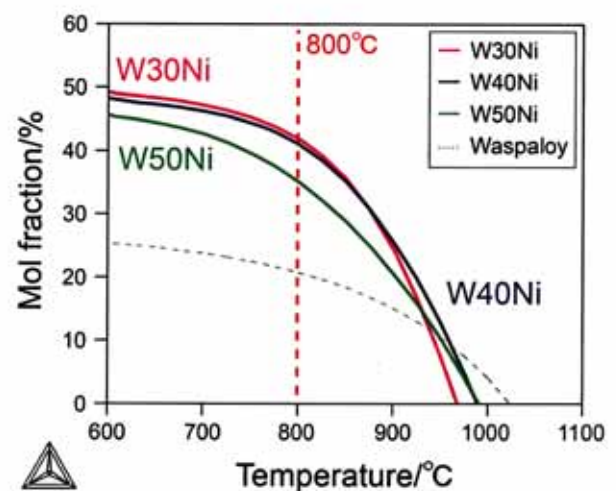


Fig.3 計算による候補材の γ 相モル分率の温度依存性

存の熱力学データベース NI-DATA を用いて計算した Ni 基耐熱合金 Waspaloy の結果を示す。目標使用温度 800℃において本研究候補材の方が Waspaloy より高いモル分率を維持していることがわかる。また、 γ 相固溶温度もすべての候補材で 1000℃以下になっており、優れた高温強度と熱間加工性の両立が期待できる。次に製造時に最も重要となる偏析特性について予測した。本データベースを用いた Scheil モデルによる計算結果では、

凝固進行における固相率増加に伴って Al は液相に濃化、一方 W は固相に分配する傾向がわかった。Al は比重が小さく、また W は比重が重いことから、凝固時の偏析が懸念される。凝固偏析は一般的に固相率 35% 時に凝固界面で生成することが知られており、濃化液相と母液相の密度差（溶湯密度差）は駆動力の一つである。このため、Scheil モデルでの計算から固相率 35% での濃化液相の組成を決定し、各候補材の溶湯密度差を得た。この結果から、濃化液相の密度が母液相よりも小さいことからわかり、「浮上型」の凝固偏析が予測された。溶湯密度差は合金組成に強く依存し、計算によって溶湯密度差変化の成分依存を予測したところ、Al 量の増加でさらに「浮上型」傾向を高め、逆に Cr 及び W 量の増加は溶湯密度差を低減する効果があることがわかると共に、成分調整によって偏析を軽減できることがわかった。なお、NI-DATA では Al の液相濃化傾向が小さく、また W が液相濃化元素となるため浮上型とはなるが、溶湯密度差は小さく、本データベースとは異なる結果となった。以上、本データベースを利用した合金開発を行い、実際に高温クリープ試験結果から、目標温度 800℃ で既存耐熱合金を大きく超える強度を示す合金が得られた。

第5章 Ir-Al-W 系熱力学データベースの構築

Ir 系においても Co 系と同様の実験及び熱力学解析を行った。本系において、Ni 添加による影響が牧野によって行われており、Ir-Ni-Al-W 4 元系合金が他の Ir 系合金と比較しても 1500℃ 以上で優れた高温強度を示すと共に、Ni 量を増加させることで低コスト・低比重化が見込めることがわかっている。しかし、相平衡に関しては実験及び熱力学解析の両面においてデータが不足しているため、2, 3 元系の実験相平衡及び熱力学解析を行った。Ir-W 2 元系では、これまで報告のなかった 1300℃～1600℃ の温度域において、拡散対法を用いて γ (Al), ϵ (A3), ϵ' (D0₁₉), ϵ'' (B19) 相境界を決定した。Ir-Ni-W 3 元系は先行研究が行われていなかったが、合金法を用いて Ir-Ni 側の相平衡を調査した。Ir-W 2 元系、Ir-Al-W, Ir-Ni-W 3 元系に関してはこれまで熱力学解析が行われていなかったが、本研究において初めて実施した。 γ' の生成エンタルピーに関しても、第一原理計算の値を用いることで精度の高い解析が行えた。これらの 3 元系を組み合わせ Ir-Ni-Al-W 4 元系の熱力学データベースを構築した。4 元系合金の実験相平衡調査は既に牧野によって行われているが、Fig.4 に示す様にそれらとも良い一致を示し信頼性の高いデータベースであることが確認された。

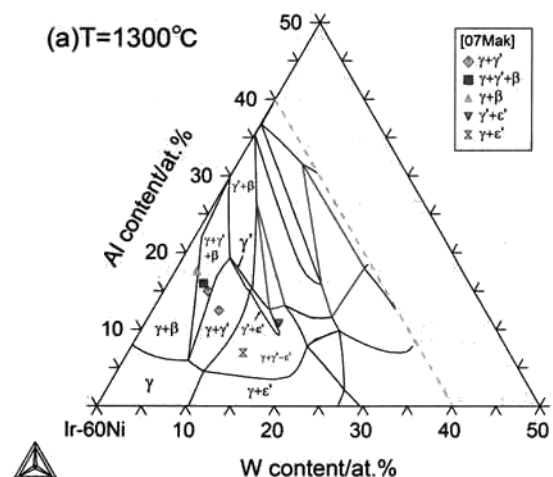


Fig.4 1300℃における Ir-60Ni-Al-W 4 元系計算状態図

第6章 結言

本研究で得られた知見をまとめた。

論文審査結果の要旨

近年の環境問題を背景に、エネルギー効率の向上に直結する耐熱合金の開発競争が世界的に激化している。本論文では、近年、東北大学の佐藤らにより発見された γ -Co₃(Al, W)相及び γ -Ir₃(Al, W)相を利用した新規耐熱合金開発を最終目標とし、実験相平衡の調査及び熱力学データベースの構築、機械的特性の調査を行っている。

まず、Co-Ni-Al-W-Cr 5 元系の基本となる 2 元系および 3 元系相平衡の測定を行った。合金の溶解製造性に大きな影響を及ぼす偏析特性を正確に予測するために、特に固相線・液相線温度の決定に注目して実験を行った。その結果、多くの 2 元系や 3 元系では先行研究に誤りが見出されるなど、貴重な実験データが得られた。また、Ni を添加した 4 元系やさらに Cr を添加した 5 元系においても詳細に調査し、添加元素による γ 相の安定性の変化を明らかにした。以上の実験で得られた相平衡データに基づいて熱力学解析を行い、Co-Ni-Al-W-Cr 5 元系の熱力学データベースを構築した。本データベースは、Co 側のみならず Ni 側においても非常に正確に実験データを再現出来る汎用性と信頼性の高いものとなった。

次に、高温の機械的特性に及ぼす γ 相モル分率、粒界強化元素 B の影響を高温圧縮試験により調査した。その結果、 γ 相モル分率の上昇に伴う強度の上昇や B 添加による粒界脆化の抑制を確認し、機械的特性の合金設計指針を得た。以上の結果と計算状態図を合わせた合金設計により、熱間鍛造性及び高温強度に優れた Co-Ni-Al-W-C-B 系新規耐熱合金を提案した。また、計算状態図を利用して凝固時における偏析特性を予測したところ、濃化液相の密度が母液相よりも小さいことから浮上型の凝固偏析が予測されたが、成分調整によって軽減できることがわかった。

最後に、Ir 系においても Co 系と同様の実験及び熱力学解析を行い、Ir-Ni-Al-W 4 元系の熱力学データベースを構築した。得られた計算状態図は、先行研究とも良い一致を示し信頼性の高いデータベースであることを確認した。

以上、本論文では、Co および Ir 系合金における相平衡の決定と精度の高い熱力学データベースの構築を達成すると共に、計算状態図と高温機械試験に基づいた合金設計により新しい Co 基系耐熱合金を提案し、高温強度特性において既存合金を超える新合金を開発した。なお、研究成果として第一著者として投稿論文 2 件、国際会議 6 件の発表を行い特に 2011 年に開催された GCOE 発表会ではポスター賞を受賞した。以上より、本論文は博士論文として十分な新規性、独創性および発展性を有しており、金属フロンティア工学発展への寄与が少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。